

nerac.com
PEOPLE POWERED SEARCHING my account learning center patent cart document ca[home](#)[searching ▾](#)[patents ▾](#)[documents ▾](#)[toc journal watch ▾](#)

Format Examples

US Patent

US6024053 or 6024053

US Design Patent

D0318249

US Plant Patents

PP8901

US Reissue

RE35312

US SIR

H1523

US Patent Applications

20020012233

World Patents

WO04001234 or WO2004012345

European

EP1067252

Great Britain

GB2018332

German

DE29980239

Nerac Document Number (NDN)

certain NDN numbers can be used
for patents[view examples](#)6.0 recommended
Win98SE/2000/XP

Patent Ordering

**Enter Patent Type and Number:** optional reference note☐ Add patent to cart automatically. If you
uncheck this box then you must *click on*
Publication number and view abstract to Add to
Cart.

99 Patent(s) in Cart

Patent Abstract

GER 1993-03-25 4230839 **Polyarylene ether with
pyrazole units - useful for modification of matrix
resins****ANNOTATED TITLE- POLYARYLENETHER MIT
PYRAZOLEINHEITEN****INVENTOR-** KRAMER ANDREAS DR CH**APPLICANT-** CIBA GEIGY AG CH**PATENT NUMBER-** 04230839/DE-A1**PATENT APPLICATION NUMBER-** 04230839**DATE FILED-** 1992-09-15**DOCUMENT TYPE-** A1, DOCUMENT LAID OPEN (FIRST
PUBLICATION)**PUBLICATION DATE-** 1993-03-25**INTERNATIONAL PATENT CLASS-** C07D21302;
C07D23110; C07D31180; C08G06540; C08G07306;
C08L06300; C08L07110; C09D17110; C08G07302Q;
C08G07523; C08L06300; C08L07100; C08L07902;
C07D23112B5; C08G06540D4B; C08G06540D6B**PATENT APPLICATION PRIORITY-** 275391, A**PRIORITY COUNTRY CODE-** CH, Switzerland**PRIORITY DATE-** 1991-09-18**FILING LANGUAGE-** German**LANGUAGE-** German NDN- 203-0300-8906-4

Polyarylene ether (A) with pyrazole units and exhibiting a
reduced viscosity of 0.1-2.0 dl/g (measured as 1g (A) in N-
methylpyrrolidone (NMP) (100ml)) contg. (B) 1-100 mol%
repeating structural elements of general formula (I) and (C)
99-0 mol% repeating structural elements of general formula

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(II).

EXEMPLARY CLAIMS- h 45 min/280°C 1. h/225°C 1 h/250°C 3 h 15min/280°C example composition reaction conditions talk Visk. dl/B solubility in NMP or CH₂Cl₂ Tg (DSC) T, (TGA) 3.5-to-(4-hydroxyphenyl)-N-phenylpyrazol (0.0100 mol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (0.1920 mol) 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (0.2000 mol) potassium carbonate (0.2100 mol) 3.5-to-(4-hydroxyphenyl)-pyrazol (0.0501 mol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (0.1562 mol) 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (0.2001 mol) potassium carbonate (0.2116 mol) 3.5-to-(4-hydroxyphenyl)-pyrazol (0.0190 mol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (0.1821 mol) of 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (0.2000 M oil) potassium carbonate (0.2111 mol) 2. h/225°C 1 h/250°C 3 h/280°C 3. h/225°C 1 h/250°C 4 h/280°C 4. h/225°C 1 h/251°C 2h/281°C example composition reaction conditions talk Visk. Idl/g solubility in NMI >or ClI₂ Tg (DSC) T, (TGA) 3.5-to-(4-hydroxyphenyl)-pyrazol (0.0101 mol) 4.4'-Dihydroxydiphenylsulfon (0.1921 mol) 4.4'-Dichlordiphenylsulfon (0.2000 mol) potassium carbonate (0.2116 mol) 5. h/225°C h/252°C h/285°C oe tn hue u >o oo DE 42 30 839AI example of the Polyarylenether synthesized in accordance with example 5 is injected in a plattenpresse with 280°C under a pressure by approximately 25 N/cm² during 5 minutes to a transparent film with a thickness by 0.27 mm. At 1 cm broad test strip is determined the following mechanical characteristics in accordance with DIN 53,455: Tensile strength = 77.2 N/mm² elongation of break = 9.5%E-module = 1400 N/mm². Example in accordance with the indicated example of manufactured Polyarylenether reaches 20 and/or. solved in dichloromethane, and the filtered solution to a mixture, consisting of 50 parts by weight N, n, n', is given to 30 parts by weight n'-Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan and 50 parts by weight N, n, o-Triglycidylp-aminophenol. The solvent is removed in the vacuum and after addition from 50 parts by weight p,p'-Diaminodiphenylsulfon is hardened the mixture in a form during 2

NO-DESCRIPTORS

▶ proceed to checkout

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 30 839 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 30 839.9
㉑ Anmeldetag: 15. 9. 92
㉒ Offenlegungstag: 25. 3. 93

㉓ Int. Cl. 5:
C 08 G 65/40
C 08 G 73/06
C 09 D 171/10
C 08 L 71/10
C 08 L 63/00
C 07 D 231/10
C 07 D 213/02
C 07 D 311/80
// C 08 G 61/12, 75/20,
75/18, 75/02, 79/06,
C 08 J 5/00, 5/18

DE 42 30 839 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
18.09.91 CH 2753/91

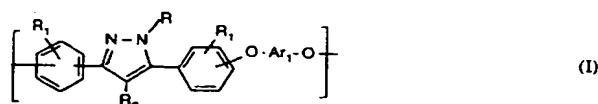
㉑ Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

㉒ Vertreter:
Klingseisen, F., Dipl.-Ing.; Zumstein, F., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

㉓ Erfinder:
Pfaendner, Rudolf, Dr., 6149 Rimbach, DE; Wolf,
Jean-Pierre, Dr., Courtaman, CH; Kainmüller,
Thomas, Dr., 6145 Lindenfels, DE; Kramer, Andreas,
Dr., Düringen, CH; Hoffmann, Kurt, Dr., 6147
Lautertal, DE; Stockinger, Friedrich, Courtepin, CH

⑤4 Polyarylenether mit Pyrazoleinheiten

⑤7 Polyarylenether mit Pyrazoleinheiten und einer reduzierten Viskosität von 0,1 bis 2,0 dl/g, bestimmt durch Messung von 1 g Polymeren in 100 ml N-Methylpyrrolidon (NMP), enthaltend, bezogen auf die Gesamtmenge der im Polyarylenether vorhandenen Strukturelemente, 1-100 Mol-% eines wiederkehrenden Strukturelementes der Formel I



und 99-0 Mol-% eines wiederkehrenden Strukturelementes der Formel II



worin R ein Wasserstoffatom, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeutet, R₁ und R₂ unabhängig voneinander je ein Wasserstoffatom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Aryloxy oder Halogenatom bedeuten, und Ar₁ ein zweiwertiger Rest einer aktivierten, zur nucleophilen Austauschreaktion befähigten Dihalogenverbindung und Ar₂ ein zweiwertiger Rest einer diphenolischen Verbindung sind, können vorteilhaft aus der Lösung heraus verarbeitet werden und eignen sich zum Modifizieren von Matrixharzen. Die aus den erfindungsgemäßen Polyarylenethern hergestellten Formstoffe weisen eine hohe Stabilität hinsichtlich Zersetzung auf.

DE 42 30 839 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyarylenether, enthaltend 3,5-Bis-(phenyl)-pyrazol-Einheiten, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als technische Werkstoffe.

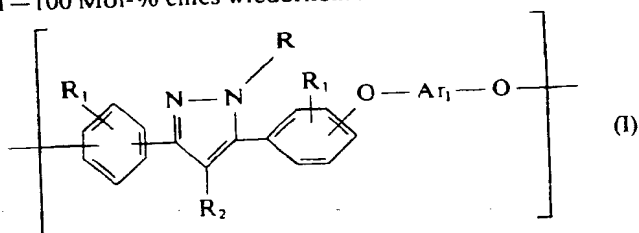
Polyarylenether, wie Polyarylenetherketone und Polyarylenethersulfone, sind thermoplastische Werkstoffe mit sehr guten thermischen und mechanischen Eigenschaften, so daß sie vielseitige Verwendungsmöglichkeiten aufweisen und beispielsweise als Formkörper, als Beschichtungsmaterialien oder zum Modifizieren von duromeren Matrixharzen verwendet werden können. Es ist bekannt, daß heterocyclische Kettenpolymere im Vergleich zu reinen carbocyclischen Polymeren im allgemeinen eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen. Die bisher bekanntgewordenen Polypyrazole weisen aber eine ungenügende thermische Stabilität auf.

In den US-Patenten 39 52 010 und 40 14 896 und im DE-Patent 24 41 504 werden Verfahren zur Herstellung von 3,5-disubstituierten Pyrazolen beschrieben. 3,5-Bis-(hydroxyphenyl)-pyrazole werden darin weder beschrieben noch spezifisch erwähnt. Auch wird nicht auf die Verwendung dieser Verbindungen für die Herstellung von Polymeren hingewiesen.

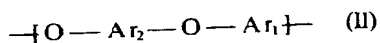
Die von E. S. Krongauz et al. in Vysokomol. sojed. A11, No. 1, 48—56, 1969, und in Khimiya Geterotsikliches-kikh Soedinenii, Vol. 3, No. 5, 880—883, 1967, beschriebenen Polypyrazole weisen keine Verknüpfung in 3,5-Stellung auf. Die dort beschriebenen Polypyrazole zeigen in organischen Lösungsmitteln unzureichende Löslichkeit, teilweise unzureichende thermische Stabilitäten und vor allem nur niedrigere Molekulargewichte und werden als spröde charakterisiert. Diese ungünstigen Eigenschaften schließen eine Verwendung der Materialien für thermoplastische Verarbeitung und auch für die Modifizierung von Duromeren aus.

Es wurde nun gefunden, daß man bei Verwendung von bestimmten 3,5-Bis-(hydroxyphenyl)-pyrazolen zur Herstellung von Polyarylenethern in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Polymere erhält, die zudem thermisch stabil sind.

Gegenstand vorliegender Erfindung sind somit Polyarylenether mit Pyrazoleinheiten und einer reduzierten Viskosität von 0,1 bis 2,0 dl/g, bestimmt durch Messung von 1 g Polymeren in 100 ml N-Methylpyrrolidon (NMP), enthaltend, bezogen auf die Gesamtmenge der im Polyarylenether vorhandenen Strukturelemente, 1—100 Mol-% eines wiederkehrenden Strukturelementes der Formel I

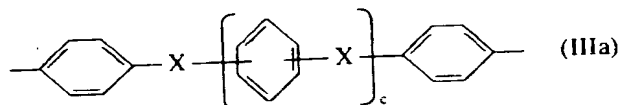


und 99—0 Mol-% eines wiederkehrenden Strukturelementes der Formel II

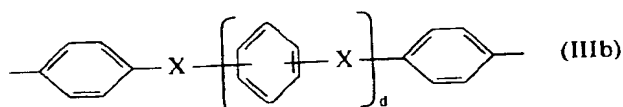


worin R ein Wasserstoffatom, C₁—C₄-Alkyl oder Phenyl bedeutet, R₁ und R₂ unabhängig voneinander je ein Wasserstoffatom, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₆—C₁₂-Aryloxy oder Halogenatom bedeuten, und Ar₁ ein zweiwertiger Rest einer aktivierten, zur nucleophilen Austauschreaktion befähigten Dihalogenverbindung und Ar₂ ein zweiwertiger Rest einer diphenolischen Verbindung sind.

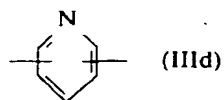
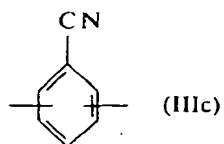
Vorzugsweise betrifft die vorliegende Erfindung Polyarylenether, worin in den Strukturelementen der Formel I und II R ein Wasserstoffatom, C₁—C₄-Alkyl oder Phenyl bedeutet, R₁ und R₂ je für ein Wasserstoffatom stehen, Ar₁ eine unsubstituierte oder durch ein oder mehrere C₁—C₄-Alkyle, C₁—C₄-Alkoxy oder Halogenatome substituierte Gruppe der Formel IIIa bis IIIe



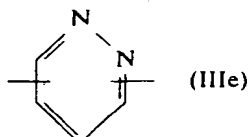
wobei c für Null oder die Zahl 1 steht,



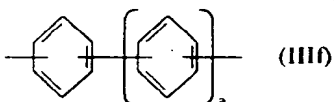
wobei d für die Zahl 2 oder 3 und X für —CO—, —SO₂— oder —SO— stehen,



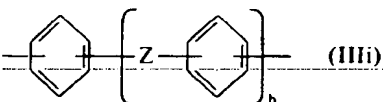
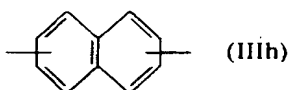
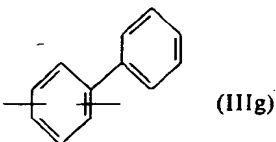
oder



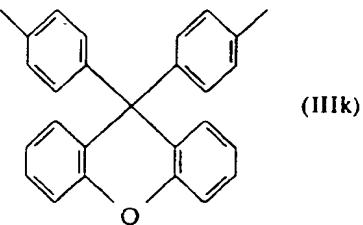
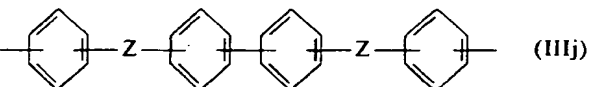
darstellt, und Ar_2 eine unsubstituierte oder durch ein oder mehrere C_1-C_4 -Alkyle, C_1-C_4 -Alkoxy, C_6-C_{12} -Aryle, C_6-C_{12} -Aryloxy oder Halogenatome substituierte Gruppe der Formeln III f bis III l



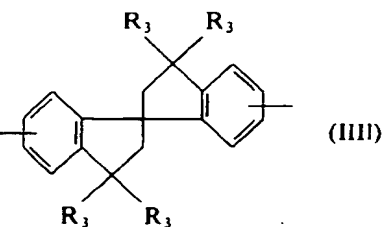
wobei a Null oder die Zahl 1 ist,



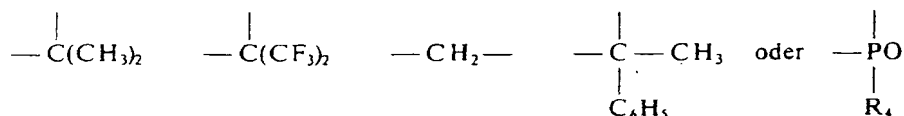
wobei b die Zahl 1 oder 2 ist,



oder



darstellt, worin Z für $-CO-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-S-$, $-O-$,



Q für eine direkte Bindung, $-O-$, $-CH_2-$ oder $-CO-$, R_3 unabhängig voneinander je für ein C_1-C_4 -Alkyl und R_4 für ein C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen.

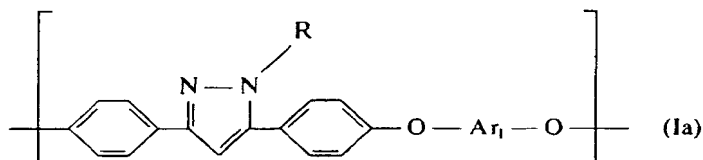
Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Polyarylenether 5–100 Mol-% eines wiederkehrenden Strukturelementes der Formel I und 95–0 Mol-% eines wiederkehrenden Strukturelementes der Formel II.

Insbesondere sind in den erfindungsgemäßen Polyarylenether 10–100 Mol-% eines wiederkehrenden Strukturelementes der Formel I und 90–0 Mol-% eines wiederkehrenden Strukturelementes der Formel II enthalten.

Im wiederkehrenden Strukturelement der Formel I der erfindungsgemäßen Polyarylenether steht R insbesondere für ein Wasserstoffatom oder Phenyl und bedeuten R_1 und R_2 insbesondere je ein Wasserstoffatom.

In den erfindungsgemäßen Polyarylenether sind die in den wiederkehrenden Strukturelementen enthaltenen aromatischen Ringe vorzugsweise unsubstituiert.

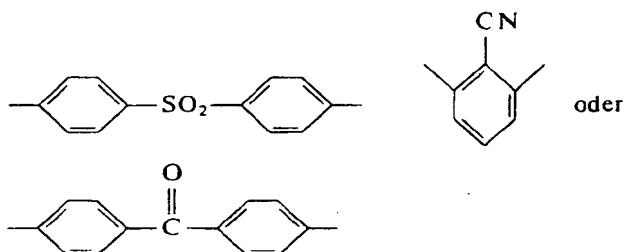
Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Polyarylenether sind ferner solche, die anstelle des wiederkehrenden Strukturelementes der Formel I ein wiederkehrendes Strukturelement der Formel Ia



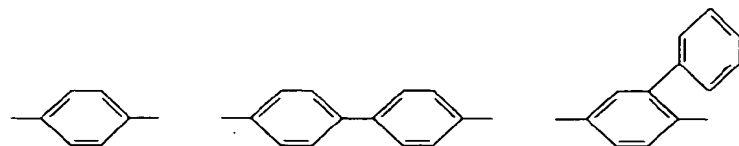
enthalten, worin R und Ar_1 gleiche Bedeutung wie in Formel I haben.

Insbesondere bedeutet R in Formel Ia ein Wasserstoffatom oder ein Phenyl.

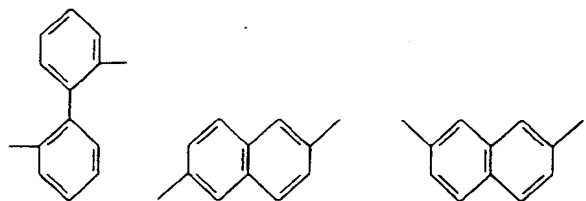
Der Rest Ar_1 in den Strukturelementen der Formeln I und II steht vorzugsweise für einen Rest der Formeln



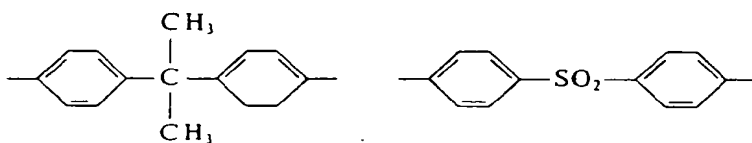
Der Rest Ar_2 im Strukturelement der Formel I steht vorzugsweise für einen Rest der Formeln



5

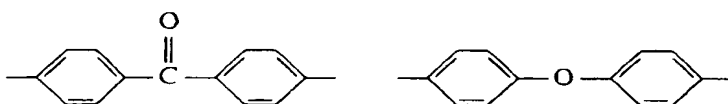


10

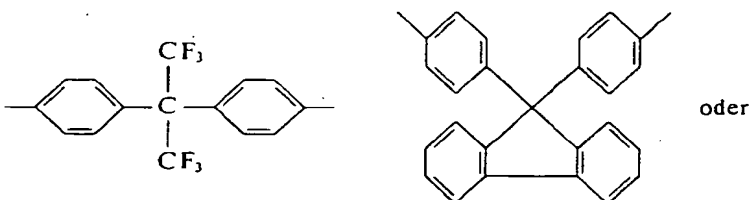


15

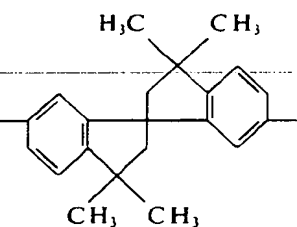
20



25



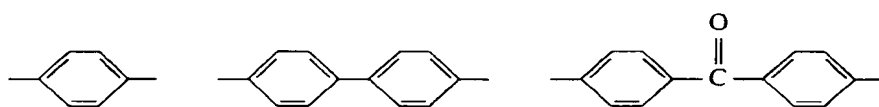
30



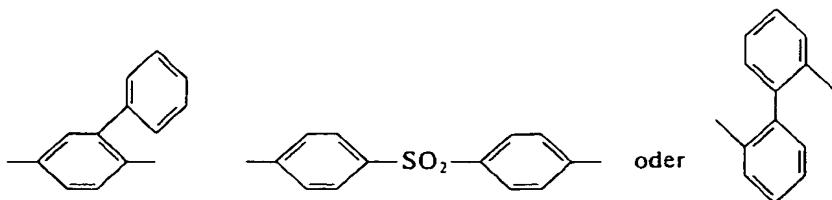
35

Insbesondere stellt Ar₂ einen Rest der Formeln

45



50

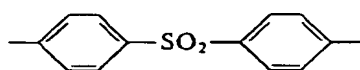


55

dar.

Insbesondere stellen in den wiederkehrenden Strukturelementen der Formeln I und II beide Reste Ar₁ und Ar₂ einen Rest der Formel

60

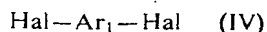


65

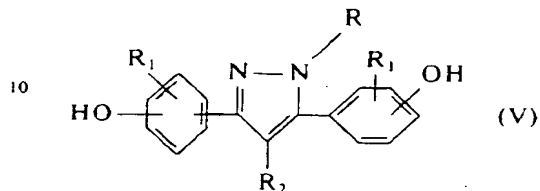
dar.

Die erfindungsgemäßen Polyarylenether können hergestellt werden, indem man eine Dihalogenverbindung

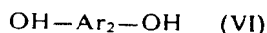
der Formel IV



- 5 worin Ar_1 die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat und Hal für ein Halogen, vorzugsweise Fluor oder Chlor, steht, in äquimolaren Mengen mit einem Diphenol der Formel V oder dessen Alkali- oder Erdalkaliphenolat



- 15 worin R, R_1 und R_2 die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben, oder mit einem Gemisch aus einem Diphenol der Formel V und einem darin bis zu 99 Mol-% enthaltenen Diphenol der Formel VI



20 worin Ar_2 die gleiche Bedeutung wie in Formel II hat, in Gegenwart von Alkali und in einem aprotischen Lösungsmittel polykondensiert, bis der erhaltene Polyarylenether eine reduzierte Viskosität von 0,1 bis 2,0 dl/g aufweist, gemessen an einer Lösung von 1 g Polymeren in 100 ml NMP bei 25°C.

Vorzugsweise polykondensiert man eine Dihalogenverbindung der Formel IV in äquimolaren Mengen mit
25 einem Diphenol der Formel V oder einem Gemisch aus einer Verbindung der Formel V und einem darin bis zu 95 Mol-%, insbesondere bis zu 90 Mol-% enthaltenen Diphenol der Formel VI in Gegenwart von Alkali und in einem aprotischen Lösungsmittel, bis der erhaltene Polyarylenether eine reduzierte Viskosität von 0,15 bis 1,8 dl/g, insbesondere 0,2 – 1,5 dl/g, aufweist.

Unter äquimolaren Mengen versteht man im Zusammenhang mit dem oben angegebenen Verfahren ein
30 Molverhältnis der Dihalogenverbindung der Formel IV zu dem Diphenol der Formel V oder dem Gemisch aus dem Diphenol der Formeln V und VI von etwa 0,90 bis etwa 1,10, vorzugsweise von 0,95 bis 1,05.

Als Alkali verwendet man in diesem Verfahren in der Regel Alkali- und Erdalkalicarbonat, wie Natrium-,
Kalium- oder Calciumcarbonat; doch können auch andere alkalische Reagentien, wie Natriumhydroxid, Kalium-
hydroxid oder Calciumhydroxid, Verwendung finden. Bevorzugt findet Kaliumcarbonat als Alkali Verwendung.

35 Polare, aprotische Lösungsmittel, die beim Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetherharze eingesetzt werden können, sind beispielsweise Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Diethyl-
lacetamid, Tetramethylharnstoff, N-Methylcaprolactam, N-Methylpyrrolidon und bevorzugt Diphenylsulfon.

Die Reaktion wird zweckmäßig bei erhöhter Temperatur durchgeführt, vorzugsweise bis zur Rückflußtempe-
ratur des Lösungsmittels, also etwa bis 350°C.

40 Häufig empfiehlt sich die Mitverwendung eines Schleppmittels, wie z. B. Chlorbenzol, Xylol oder Toluol, um das bei der Umsetzung gebildete Wasser azeotrop aus dem Reaktionsgemisch entfernen zu können.

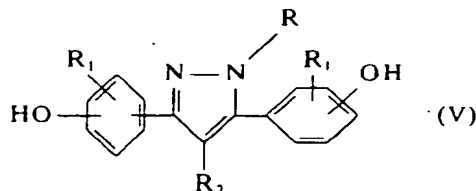
Die Dihalogenverbindungen der Formel IV sind bekannt, beispielsweise aus der DE-OS 30 14 230 und der
EP-A-00 01 879. Geeignete Dihalogenverbindungen der Formel IV sind beispielsweise 4,4'-Dichlordiphenylsul-
fon, 4,4'-Difluordiphenylsulfon, 4,4'-Dichlorbenzophenon, 4,4'-Difluorbenzophenon, 1,4-Bis-(4-chlorphenylsulfo-
45 nyl)-benzol, 4,4'-Bis-(4-chlorphenylsulfonyl)-biphenyl und 2,6-Bis-(4-chlorphenylsulfonyl)-naphthalin. Ferner werden 2,6- oder 2,7-Di-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin und 2,6- oder 2,7-Di-(p-chlorbenzoyl)-naphthalin in der
DE-OS 38 04 159 und in POLYMER, 1988, Band 29, Seite 358 ff. beschrieben. Weitere geeignete Dihalogenver-
bindungen sind beispielsweise 2,6-Difluor- oder 2,6-Dichlorbenzonitril, 2,6-Dichlorpyridin und 3,6-Dichlorpyri-
dazin.

50 Die Diphenole der Formel V sind in der Literatur noch nicht beschrieben worden und können beispielsweise hergestellt werden, indem man ein 1,3-Bis-(alkoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 1,3-Bis-(alkoxyphenyl)-2-alkylpro-
pan-1,3-dion oder 1,3-Bis-(alkoxyphenyl-2-phenyl)-propan-1,3-dion, wobei die Alkoxy- und Alkylgruppe unab-
hängig voneinander je 1–4 C-Atome enthalten, mit einem Hydrazin, wie beispielsweise Hydrazin selbst,
C₁–C₄-Alkylhydrazin oder Phenylhydrazin, in einem polaren, aprotischen Lösungsmittel bei einer Temperatur
55 von 25–150°C zum entsprechenden N-Alkyl- oder N-Phenyl-3,5-bis-(alkoxyphenyl)-pyrazol bzw. zum entspre-
chenden N-Alkyl- oder N-Phenyl-3,5-bis-(alkoxyphenyl)-4-alkyl- oder -4-phenylpyrazol umsetzt. Die anschlie-
ßende Etherspaltung zum N-Alkyl- oder N-Phenyl-3,5-bis-(hydroxyphenyl)-pyrazol bzw. N-Alkyl- oder N-Phe-
nyl-3,5-bis-(hydroxyphenyl)-4-alkyl- oder -4-phenylpyrazol erfolgt entweder unter sauren Reaktionsbedingun-
gen (HBr/Eisessig oder HJ/Eisessig) bei 25–120°C oder mit AlCl₃ oder FeCl₃ in einem aprotischen Lösungsmit-
60 tel, wie Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, bei 25–220°C oder mit Pyridin-hydrochlorid, -hydrobromid
oder -hydrojodid in der Schmelze bei 140–250°C.

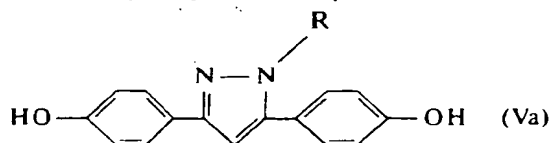
Die 1,3-Bis-(alkoxyphenyl)-propan-1,3-dione, 1,3-Bis-(alkoxyphenyl)-2-alkylpropan- oder -2-phenylpropan-
1,3-dione sind bekannt und werden beispielsweise von K. Ohta in Mol. Cryst. Liq. 1986, 140, Seiten 163–167,
beschrieben und können beispielsweise hergestellt werden, indem man Alkoxybenzoesäurealkyl- oder -phenyle-
ster, wobei die Alkoxy- und Alkylgruppe unabhängig voneinander je 1–4 C-Atome enthalten, mit einem
65 Alkoxyphenyl-1-alkylketon oder -benzylketon in einem trockenen Lösungsmittel, wie beispielsweise Diethyle-
ther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Cyclohexan, Toluol oder Dimethoxymethan, in Gegenwart einer Base, wie bei-
spielsweise Natriumhydrid oder Alkalialkoholat, durch Esterkondensation bei einer Temperatur von 25–200°C

zum entsprechenden obengenannten Propan-1,3-dion umsetzt.

Die Diphenole der Formel V, die den erfindungsgemäßen Polyarylenethern vorteilhafte Eigenschaften verleihen, sind in der Literatur noch nicht beschrieben worden und stellen ebenfalls einen Erfindungsgegenstand dar. Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung sind somit Diphenole der Formel V



worin R, R₁ und R₂ die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben.
Bevorzugte Diphenole entsprechen der Formel Va



worin R die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, insbesondere jedoch für ein Wasserstoffatom oder Phenyl steht.

Die Diphenolverbindungen der Formel VI stellen bekannte Verbindungen dar und sind größtenteils im Handel erhältlich. Beispiele für geeignete zweiwertige Phenole der Formel VI sind Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 2,5-Dihydroxybiphenyl, 2,2'-Dihydroxybiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethyldiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenylthioether, 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)-propan oder Dihydroxynaphthalin. Ferner sind 2,6-Bis-(4-hydroxybenzoyl)-naphthalin und 2,7-Bis-(4-hydroxybenzoyl)-naphthalin aus der DE-OS 38 04 159 bekannt, und chlor- oder methylsubstituiertes 2,6-Bis-(4-hydroxybenzoyl)-naphthalin aus den US-Patenten 44 47 592 und 42 75 226. Weitere geeignete zweiwertige Phenole sind beispielsweise 9,9-bis-(4-hydroxyphenyl)-fluoren und 6,6'-Dihydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobiindan.

Wie eingangs erwähnt, sind die erfindungsgemäßen Polyarylenether in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in halogenierten, d. h. chlorierten oder fluorierten, Kohlenwasserstoffen, insbesondere in chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Methylchlorid, Trichlormethan, Dichlorethan, Trichlorethan oder Chlorbenzol, löslich. Die erfindungsgemäßen Polyarylenetherketone sind auch in polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan, oder meistens auch in cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie auch in Cyclohexanon oder Cyclopentanon löslich. Aufgrund ihrer Löslichkeit können die erfindungsgemäßen Polyarylenether vorteilhaft aus einer Lösung heraus zu Filmen verarbeitet oder in andere Matrixsysteme eingebracht werden.

Die Lösungen der erfindungsgemäßen Polymerverbindungen sind über mehrere Wochen stabil, das heißt, es erfolgt weder eine Trübung, ein Niederschlag oder die Ausfällung des Polymeren. Die Erfindung betrifft daher auch eine Lösung, enthaltend in einem organischen Lösungsmittel 1 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, eines erfindungsgemäßen Polyarylenethers.

Die erfindungsgemäßen Polyarylenether können in der für Thermoplaste üblichen Weise eingesetzt werden und zu Formkörpern, Filmen oder Folien oder Beschichtungen verarbeitet werden. Gegenstand vorliegender Erfindung sind somit auch die aus den erfindungsgemäßen Polyarylenethern hergestellten Gegenstände, wie Formstoffe, Beschichtungen oder Folien.

Die erfindungsgemäßen Polyarylenether besitzen eine gute Kombination erwünschter Eigenschaften, d. h. eine genügende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, eine hohe Wärmeformbeständigkeit (hohe Glasübergangstemperatur) und eine hohe thermische Stabilität hinsichtlich Zersetzung.

Vor der Verarbeitung der beispielsweise als Schmelze oder insbesondere als Lösung vorliegenden Polyarylenether können übliche Zusatzstoffe, wie beispielsweise Füllstoffe, Pigmente, Stabilisatoren oder Verstärkungsmittel, wie Kohlenstoff-, Bor-, Metall- oder Glasfasern, zugegeben werden.

Die erfindungsgemäßen Polyarylenetherketone können auch als Matrixharze für die Herstellung von Faserverbundsystemen verwendet werden, wobei man als Verstärkungsfasern die üblichen bei der Verstärkung technischer Werkstoffe verwendeten Fasern einsetzen kann. Diese können organische oder anorganische Fasern, Naturfasern oder Synthefasern sein, und als Faserbündel, als orientierte oder nicht-orientierte Fasern oder als Endlofasern vorliegen.

Eine weitere bevorzugte Anwendungsmöglichkeit für die erfindungsgemäßen Polyarylenether besteht aufgrund ihrer Löslichkeit in der Modifizierung anderer Matrixharze. Diese können Thermoplaste oder Duromere sein. So wird beispielsweise bei der Modifizierung von duromeren Matrixharzen mit thermoplastischen Polymeren im allgemeinen mit möglichst konzentrierten Lösungen dieser Polymeren in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln gearbeitet. Die Lösungsmittel sollen nach dem Einarbeiten rasch entfernbar sein und deshalb möglichst niedrige Siedepunkte und hohe Flüchtigkeiten aufweisen.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyarylenether zum Modifizieren von thermoplastischen und duromeren Matrixharzen stellt einen weiteren Erfindungsgegenstand dar. Bevorzugt verwendet man die erfin-

dungsgemäßen Polyarylenether zum Modifizieren von Epoxidharzen.

Beispiel A

Herstellung von 3,5-Bis-(p-hydroxyphenyl)-pyrazol

a) Zu einer Suspension von 36 g (1,2 Mol) 80%igem, in Mineralöl suspendiertem NaH in 500 ml wasserfreiem Dimethoxyethan werden bei Raumtemperatur (RT) und unter Stickstoff 198,2 g (1,1 Mol) 4-Methoxybenzoesäureethylester in 250 ml Dimethoxyethan zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf 60°C erwärmt, und 150,2 g (1 Mol) 4-Methoxyacetophenon, gelöst in 500 ml Dimethoxyethan, werden langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Suspension noch 1 Stunde (h) unter Rückfluß erhitzt. Die auf RT abgekühlte Suspension wird auf 1,5 Liter Wasser gegossen und mit 350 ml 10%iger HCl angesäuert. Der Niederschlag wird abfiltriert, im Vakuumtrockenschrank getrocknet und schließlich aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 192 g (68% d. Th.) 1,3-Bis-(p-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion mit einem Schmelzpunkt von 118–119°C.

Elementaranalyse:

Ber.: C = 71,82%, H = 5,67%;

Gef.: C = 71,83%, H = 5,68%.

b) Zu einer Lösung von 204,8 g (0,72 Mol) 1,3-Bis-(p-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion in 800 ml Methylenchlorid werden 220 g Aluminiumoxid (Aktivität 1, neutral) zugegeben, und das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert. Zum verbleibenden Rückstand werden bei RT und unter Stickstoff 39,6 g (0,79 Mol) Hydrazinhydrat zugetropft. Unter gelegentlichem Schütteln wird der Kolben in ein auf 100°C erwärmtes Ölbad getaucht. Nach 4 h wird auf RT abgekühlt und der Rückstand in einem Soxhlet-Extraktor mit Chloroform extrahiert. Nach Eindampfen des Chloroforms wird der Rückstand aus Xylol umkristallisiert. Man erhält 84 g (42% d. Th.) 3,5-Bis-(p-methoxyphenyl)-pyrazol mit einem Schmelzpunkt von 160–162°C.

Elementaranalyse:

Ber.: C = 72,84%, H = 5,75%, N = 9,99%;

Gef.: C = 72,36%, H = 5,73%, N = 9,24%.

c) Eine Schmelze von 200 g (0,714 Mol) 3,5-Bis-(p-methoxyphenyl)-pyrazol und 1098 g (9,5 Mol) Pyridinhydrochlorid wird während 4 h bei 200°C gehalten. Die heiße Schmelze wird auf 15 Liter Eis/Wasser gegossen, und der Niederschlag wird abfiltriert. Nach Umkristallisation aus Eisessig und anschließendem Trocknen im Vakuumtrockenschrank erhält man 110 g (61% d. Th.) 3,5-Bis-(p-hydroxyphenyl)-pyrazol mit einem Schmelzpunkt von größer als 275°C.

Elementaranalyse:

Ber.: C = 71,42%, H = 4,79%, N = 11,10%;

Gef.: C = 70,76%, H = 4,80%, N = 11,02%.

Beispiel B

Herstellung von N-Phenyl-3,5-bis-(p-hydroxyphenyl)-pyrazol

a) Eine Suspension von 85,3 g (0,3 Mol) 1,3-Bis-(p-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, hergestellt gemäß Beispiel Aa), und 49,6 g (0,375 Mol) Phenylhydrazin in 600 ml 96%igem wäßrigem Ethanol wird während 48 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in einem Eisbad gekühlt und der Niederschlag abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank erhält man 102 g (95% d. Th.) N-Phenyl-3,5-bis-(p-methoxyphenyl)-pyrazol mit einem Schmelzpunkt von 159–160°C.

Elementaranalyse:

Ber.: C = 77,51%, H = 5,66%, N = 7,86%;

Gef.: C = 77,47%, H = 5,62%, N = 7,68%.

b) Eine Schmelze von 164 g (0,46 Mol) N-Phenyl-3,5-bis-(p-methoxyphenyl)-pyrazol und 820 g (7 Mol) Pyridinhydrochlorid wird 2 h bei 200°C gehalten. Die heiße Schmelze wird auf 8 Liter Wasser gegossen, und der Niederschlag wird abfiltriert. Der noch feuchte Filterkuchen wird aus Ethanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank erhält man 134 g (89% d. Th.) N-Phenyl-3,5-bis-(p-hydroxyphenyl)-pyrazol mit einem Schmelzpunkt von größer als 275°C.

Elementaranalyse:

Ber.: C = 76,81%, H = 4,91%, N = 8,53%;

Gef.: C = 76,81%, H = 4,91%, N = 8,51%.

Beispiel 1

Polyarylenether aus 3,5-Bis-(4-hydroxyphenyl-N-phenyl)-pyrazol und 4,4'-Dichlordiphenylsulfon

Ein Gemisch aus 16,48 g (0,0502 Mol) 3,5-Bis-(4-hydroxyphenyl-N-phenyl)-pyrazol, 7,26 g (0,0525 Mol) wasserfreiem Kaliumcarbonat, 46,3 g Diphenylsulfon und 12 g Xylol wird in einem Planschliffkolben mit Rührer unter Stickstoff bis auf eine Badtemperatur von 200°C erhitzt, wobei eine Xylol/Wasser-Mischung abdestilliert. Dieser Destillationsvorgang wird nach etwa 1,5 h durch kurzzeitiges, etwa 10 Minuten dauerndes Anlegen eines Vakuums von ungefähr 1 mbar abgeschlossen.

Sodann werden weiterhin unter Stickstoff 14,36 g (0,0500 Mol) 4,4'-Dichlordiphenylsulfon zu der Reaktionslösung gegeben, und die Temperatur wird auf 225°C erhöht, die für 1 h beibehalten wird. Danach wird die Temperatur für 1 h auf 250°C und schließlich für 1 h und 10 Minuten auf 280°C angehoben. Die Reaktionsmischung zeigt dabei mit fortschreitender Reaktionszeit eine deutliche Viskositätszunahme. Nach kurzem Abkühlen wird die Reaktionsmischung dem Kolben entnommen und nach Erstarren pulverisiert. Zur Isolierung des Polymeren wird das Gemisch mit Wasser unter Zusatz von Essigsäure, anschließend mehrfach mit Wasser und schließlich mit einem Wasser/Aceton-Gemisch (Mischungsverhältnis 1 : 4) extrahiert (gewaschen). Das so gereinigte Polymere wird im Vakuumtrockenschrank bis zu einer Temperatur von 240°C getrocknet. Der erhaltene Polyarylenether weist eine reduzierte Viskosität (1 g Polymeres in 100 ml N-Methylpyrrolidon (NMP) bei 25°C) von 0,46 dl/g auf.

Die durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmte Glasübergangstemperatur (T_g) liegt bei 222°C. Das Polymere ist unter anderem zu 25 Gew.-% in NMP und zu 25 Gew.-% in Methylenchlorid löslich. Bei thermogravimetrischer Analyse (TGA) unter Stickstoff und einer Heizrate von 5°C/min wird ein Gewichtsverlust von 5 Gew.-% (T_z) bei 535°C festgestellt.

Beispiele 2 bis 8

Analog Beispiel 1 werden aus den in folgender Tabelle 1 angegebenen Verbindungen Polyarylenether synthetisiert. Die Eigenschaften der erhaltenen Polyarylenether werden, wie im Beispiel 1 angegeben, bestimmt und sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle 1

Polyarylenether mit 3,5-Bis-(phenyl)-pyrazol-Einheiten

Beispiel	Zusammensetzung	Reaktionsbedingungen	Red. Visk. [dl/g]	Löslichkeit in NMP oder CH ₂ Cl ₂ [%]	T _g (DSC) [°C]	T _d (TGA) [°C]
2	3,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-N-phenylpyrazol (0,0500 Mol)	1 h/225°C 1 h/250°C 4 h 15 min/280°C	0,53	> 25	225	> 500
	4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (0,0505 Mol)					
	4,4'-Dichlordiphenylsulfon (0,1000 Mol)					
3	3,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-N-phenylpyrazol (0,0500 Mol)	1 h/225°C 1 h/250°C 2 h 45 min/280°C	0,87	> 25	234	515
	4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (0,1520 Mol)					
	4,4'-Dichlordiphenylsulfon (0,2000 Mol)					
	Kaliumcarbonat (0,2100 Mol)					
4	3,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-N-phenylpyrazol (0,0200 Mol)	1 h/225°C 1 h/250°C 3 h 15 min/280°C	0,92	> 25	230	> 500
	4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (0,1820 Mol)					
	4,4'-Dichlordiphenylsulfon (0,2000 Mol)					
	Kaliumcarbonat (0,2100 Mol)					

Beispiel	Zusammensetzung	Reaktionsbedingungen	Red. Visk. [dl/g]	Löslichkeit in NMP oder CH ₂ Cl ₂ [%]	T _g (DSC) [°C]	T _i (TGA) [°C]
5	3,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-N-phenylpyrazol (0,0100 Mol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (0,1920 Mol) 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (0,2000 Mol) Kaliumcarbonat (0,2100 Mol)	1 h/225°C 1 h/250°C 3 h/280°C	0,68	> 25	> 25	522
6	3,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-pyrazol (0,0501 Mol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (0,1562 Mol) 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (0,2001 Mol) Kaliumcarbonat (0,2116 Mol)	1 h/225°C 1 h/250°C 4 h/280°C	0,45	> 25	5	510
7	3,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-pyrazol (0,0190 Mol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (0,1821 Mol) 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (0,2000 Mol) Kaliumcarbonat (0,2111 Mol)	1 h/225°C 1 h/251°C 2 h/281°C	0,17	> 25	5	> 500

Beispiel	Zusammensetzung	Reaktionsbedingungen	Red. Visk. [dl/g]	Löslichkeit in NMP oder CH ₂ Cl ₂ [%]	T _g (DSC) [°C]	T _g (TGA) [°C]
8	3,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-pyrazol (0,0101 Mol)	1 h/225°C 1 h/252°C 2 h/285°C	0,36	>25	209	>500
	4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (0,1921 Mol)					
	4,4'-Dichlordiphenylsulfon (0,2000 Mol)					
	Kaliumcarbonat (0,2116 Mol)					

Beispiel 9

Der gemäß Beispiel 5 synthetisierte Polyarylenether wird in einer Plattenpresse bei 280°C unter einem Druck von etwa 25 N/cm² während 5 Minuten zu einem transparenten Film mit einer Dicke von 0,27 mm verpreßt. An 1 cm breiten Prüfstreifen werden die folgenden mechanischen Eigenschaften gemäß DIN 53 455 bestimmt:

Zugfestigkeit = 77,2 N/mm²

Reißdehnung = 9,5%

E-Modul = 1400 N/mm².

Beispiel 10

Ein gemäß dem angegebenen Beispiel hergestellter Polyarylenether wird zu 20 bzw. 30 Gewichtsteilen in Methylenchlorid gelöst, und die filtrierte Lösung wird zu einer Mischung, bestehend aus 50 Gewichtsteilen N,N,N',N'-Tetraglycidylaminodiphenylmethan und 50 Gewichtsteilen N,N,O-Triglycidyl-p-aminophenol, gegeben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und nach Zugabe von 50 Gewichtsteilen p,p'-Diaminodiphenylsulfon wird das Gemisch in einer Form während 2 h bei 160°C ausgehärtet. Aus einer so hergestellten Platte werden Prüfkörper geschnitten und die Biegefestigkeit und Randfaserdehnung nach ISO 178 bestimmt.

Es werden folgende Werte erhalten:

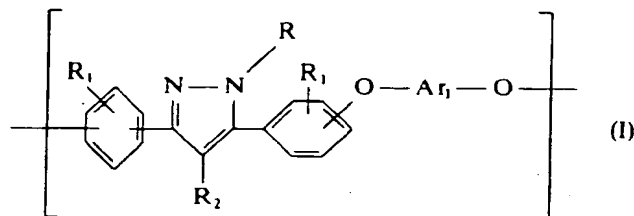
Polyarylenether nach Beispiel	Gewichtsteile Polyarylenether	Biegefestigkeit (N/mm ²)	Randfaserdehnung (%)
2	30	161	5,6
4	20	165	5,8
4	30	176	6,0
5	20	164	6,0
5	30	181	7,6

Beispiel 11

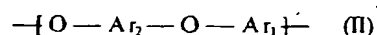
Analog Beispiel 10 wird eine Prüfplatte mit 30 Gewichtsteilen eines nach Beispiel 4 synthetisierten Polyarylenethers hergestellt und die Bruchzähigkeit gemäß ASTM E 399 zu einem Wert von 296 J/m² bestimmt.

Patentansprüche

1. Polyarylenether mit Pyrazoleinheiten und einer reduzierten Viskosität von 0,1 bis 2,0 dl/g, bestimmt durch Messung von 1 g Polymeren in 100 ml N-Methylpyrrolidon (NMP), enthaltend, bezogen auf die Gesamtmenge der im Polyarylenether vorhandenen Strukturelemente,
1 — 100 Mol-% eines wiederkehrenden Strukturelementes der Formel I

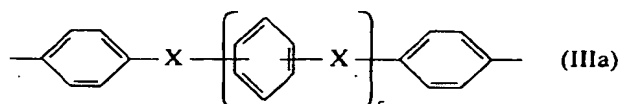


und 99 — 0 Mol-% eines wiederkehrenden Strukturelementes der Formel II

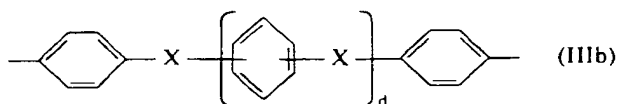


worin R ein Wasserstoffatom, C₁ — C₄-Alkyl oder Phenyl bedeutet, R₁ und R₂ unabhängig voneinander je ein Wasserstoffatom, C₁ — C₄-Alkyl, C₁ — C₄-Alkoxy, C₆ — C₁₂-Aryl, C₆ — C₁₂-Aryloxy oder Halogenatom bedeuten, und Ar₁ ein zweiwertiger Rest einer aktivierten, zur nucleophilen Austauschreaktion befähigten Dihalogenverbindung und Ar₂ ein zweiwertiger Rest einer diphenolischen Verbindung sind.

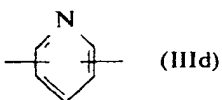
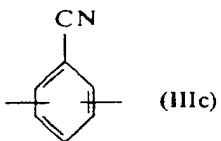
2. Polyarylenether gemäß Anspruch 1, worin R ein Wasserstoffatom, C₁ — C₄-Alkyl oder Phenyl bedeutet, R₁ und R₂ je für ein Wasserstoffatom stehen, Ar₁ eine unsubstituierte oder durch ein oder mehrere C₁ — C₄-Alkyle, C₁ — C₄-Alkoxy oder Halogenatome substituierte Gruppe der Formel IIIa bis IIIe



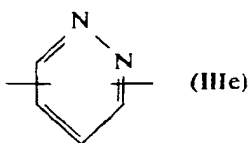
wobei c für Null oder die Zahl 1 steht,



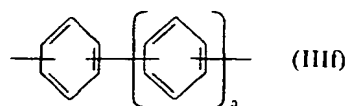
wobei d für die Zahl 2 oder 3 und X für $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$ oder $-\text{SO}-$ stehen,



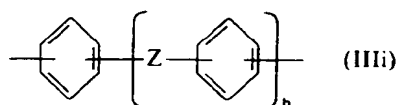
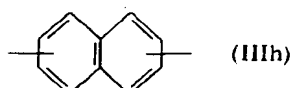
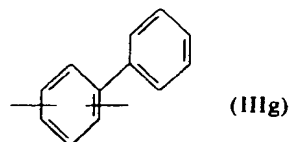
20 oder



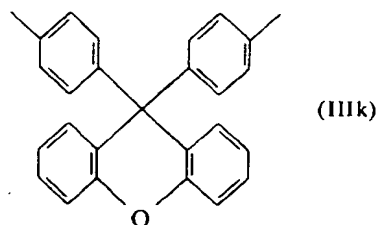
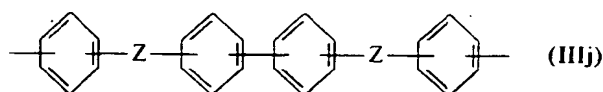
30 darstellt, und Ar_2 eine unsubstituierte oder durch ein oder mehrere C_1-C_4 -Alkyle, C_1-C_4 -Alkoxy, C_6-C_{12} -Aryle, C_6-C_{12} -Aryloxy oder Halogenatome substituierte Gruppe der Formeln III g bis III i



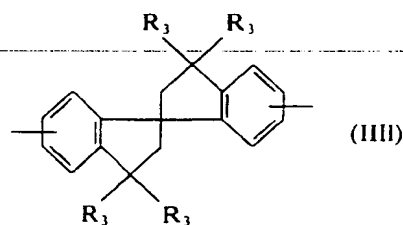
wobei a Null oder die Zahl 1 ist,



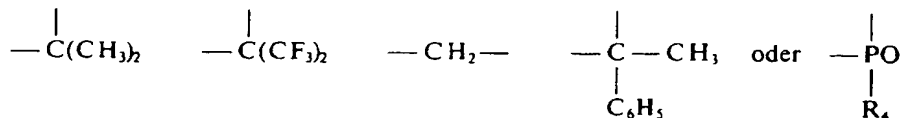
wobei b die Zahl 1 oder 2 ist,



oder



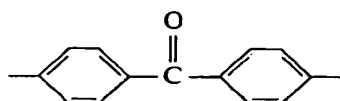
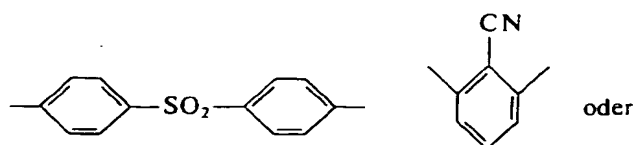
darstellt, worin Z für $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$,



Q für eine direkte Bindung, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CO}-$, R_3 unabhängig voneinander je für ein C_1-C_4 -Alkyl und R_4 für ein C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen,

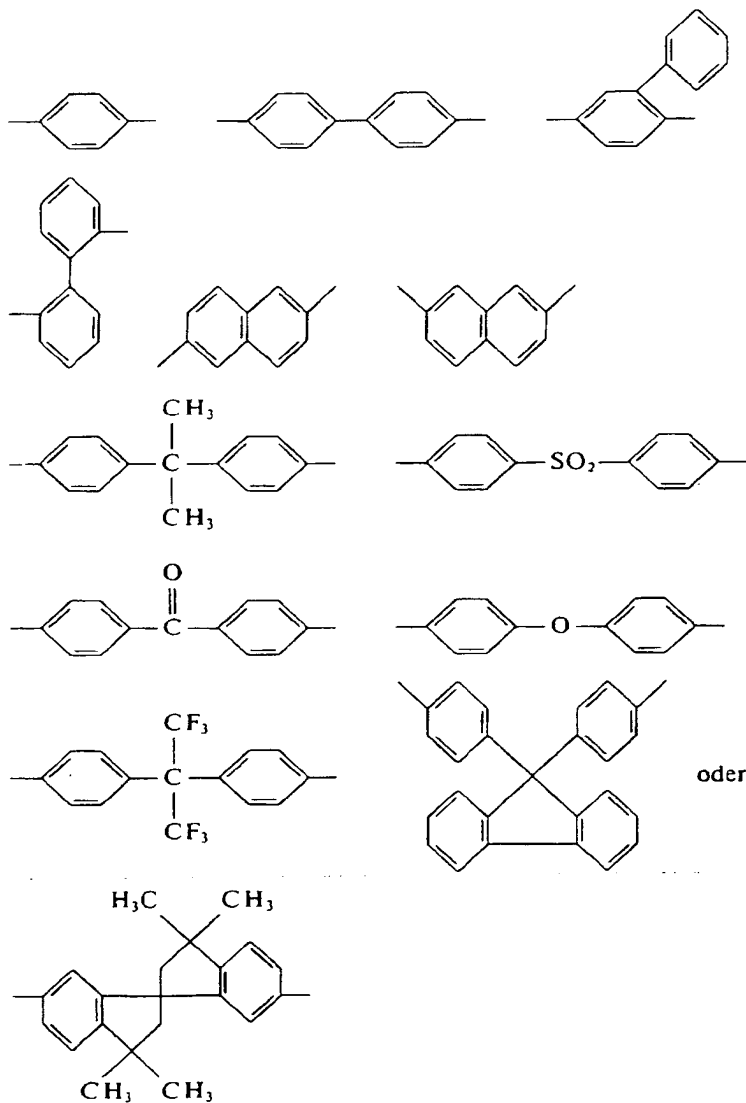
3. Polyarylenether gemäß Anspruch 1, enthaltend 5–100 Mol-% eines wiederkehrenden Strukturelementes der Formel I und 95–0 Mol-% eines wiederkehrenden Strukturelementes der Formel II.

4. Polyarylenether gemäß Anspruch 1, worin Ar_1 für einen Rest der Formel



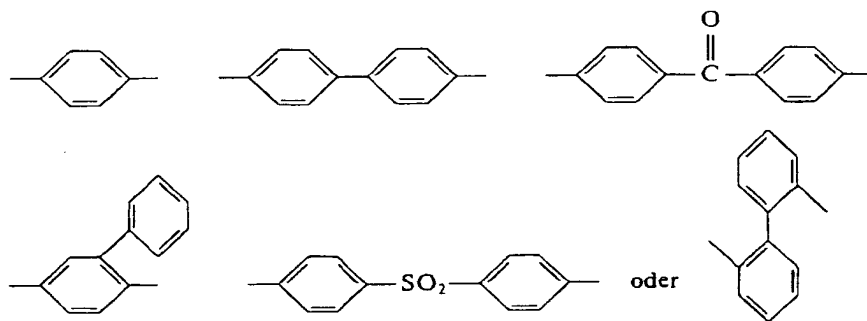
steht.

5. Polyarylenether gemäß Anspruch 1, worin Ar_2 für einen Rest der Formeln



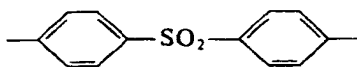
steht.

6. Polyarylenether gemäß Anspruch 1, worin Ar₂ für einen Rest der Formeln



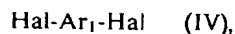
steht.

7. Polyarylenether gemäß Anspruch 1, worin Ar₁ und Ar₂ für den Rst der Formel

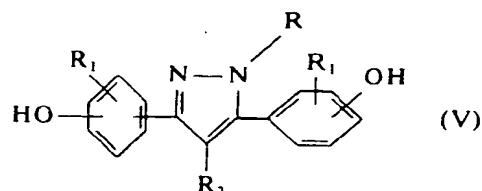


stehen.

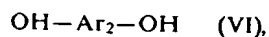
8. Verfahren zur Herstellung von Polyarylenether gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dihalogenverbindung der Formel IV



worin Ar₁ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 hat und Hal für ein Halogen, vorzugsweise Fluor oder Chlor, steht, in äquimolaren Mengen mit einem Diphenol der Formel V oder dessen Alkali- oder Erdalkali-phenolat

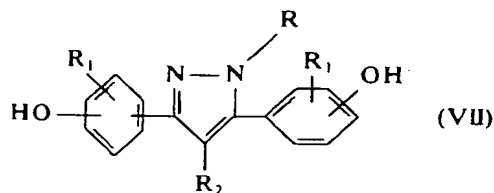


worin R, R₁ und R₂ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben, oder mit einem Gemisch aus einem Diphenol der Formel V und einem darin bis zu 99 Mol-% enthaltenen Diphenol der Formel VI



worin Ar₂ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 hat, in Gegenwart von Alkali und in einem aprotischen Lösungsmittel polykondensiert, bis der erhaltene Polyarylenether eine reduzierte Viskosität von 0,1 bis 2,0 dl/g aufweist, gemessen an einer Lösung von 1 g Polymeren in 100 ml NMP bis 25°C.

9. Diphenole der Formel VII



worin R ein Wasserstoffatom, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeutet und R₁ und R₂ unabhängig voneinander je ein Wasserstoffatom, C₁-C₄-Alkyl, C-C₄-Alkoxy, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Aryloxy oder Halogenatom bedeuten.

10. Lösung, enthaltend 1 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, eines Polymeren gemäß Anspruch 1, gelöst in einem organischen Lösungsmittel.

11. Formstoffe, Beschichtungen, Filme oder Folien enthaltend einen Polyarylenether gemäß Anspruch 1.

12. Verwendung der Polyarylenether gemäß Anspruch 1 zum Modifizieren von thermoplastischen und duromeren Matrixharzen, insbesondere von Epoxidharzen.

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)